

Japanese Patent No.2828374

Registration Date: September 18, 1998

Application No.: 04-298973

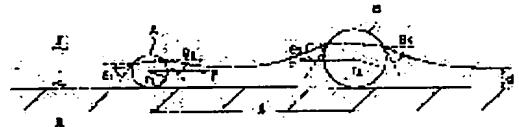
Filing Date: November 9, 1992

**TITLE: TWO-DIMENSIONAL FLOCCULATION FORMATION OF  
FINE PARTICLES**

**Abstract:**

**PURPOSE:** To regularly, rapidly flocculate a layer of one particle and to obtain a two-dimensional flocculation formation method with high accuracy and high efficiency by developing a dispersion liquid medium of fine particles on the surface of a substrate to form a liquid thin film and giving reduction control to the thickness of the film to two-dimensionally flocculate the fine particles.

**CONSTITUTION:** When fine particles A, B dispersed in a dispersion liquid medium I are fed to a substrate III whose surface is flat and the thickness 'd' of the dispersion liquid medium I is controlled so as to be nearly equal to the particle diameter of the fine particles A, B, particularly to not more than the particle diameter, large suction force F is applied to the fine particles A, B to form crystal nuclei. It is theoretically estimated that lateral capillary force generated as the suction force F depends on liquid surface contact angles  $\theta_1 - \theta_4$  between the fine particles A, B and the dispersion liquid medium I, the thickness 'd' of the dispersion liquid medium I in the sufficient distance, the distance 'l' between the fine particles A, B and their radii  $\gamma_1, \gamma_2$ , the boundary tension between the dispersion liquid medium I and a medium II and the difference in density between the dispersion liquid medium I and the medium II. By the lateral capillary force, the crystal nuclei of the fine particles A, B are formed on the flat surface substrate III.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12)特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2828374号

(45)発行日 平成10年(1998)11月25日

(24)登録日 平成10年(1998)9月18日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 0 1 J 19/00

識別記号

F I

B 0 1 J 19/00

K

請求項の数4(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-298973

(22)出願日 平成4年(1992)11月9日

(65)公開番号 特開平6-277501

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

審査請求日 平成8年(1996)9月30日

(31)優先権主張番号 特願平3-293471

(32)優先日 平3(1991)11月8日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(73)特許権者 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(73)特許権者 591249806

永山 国昭

東京都杉並区阿佐谷北2-21-15

(72)発明者 永山 国昭

東京都杉並区阿佐ヶ谷北2-21-15

(74)代理人 弁理士 西澤 利夫

審査官 森 健一

(54)【発明の名称】微粒子の2次元凝集形成方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】微粒子の液状分散媒体を基板表面に展開して液体薄膜を形成し、液状分散媒体の液厚を減少制御し、液厚を粒子径サイズと同等かそれより小さくし、表面張力により微粒子を2次元で凝集させることを特徴とする微粒子の2次元凝集形成方法。

【請求項2】液状分散媒体を構成する液成分を蒸発させて面方向の液の流れを誘起し、その流れにのせて微粒子を集積する請求項1の微粒子の2次元凝集形成方法。

【請求項3】粒径の異なる微粒子を粒径により凝集パターン制御する請求項1の微粒子の2次元凝集形成方法。

【請求項4】微粒子の液状分散媒体を基板表面に展開して液体薄膜を形成し、液状分散媒体の液厚を減少させ制御し、微粒子を2次元で凝集させ、得られた凝集微

粒子を固定することを特徴とする微粒子の2次元凝集制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、微粒子の2次元凝集形成方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、エレクトロニクス、バイオマテリアル、セラミック、金属材料等の諸野において新たな機能性材料の創製と、宇宙空間等の重力の存在しない場における微粒子の凝集過程において有用な微粒子の2次元凝集形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】従来より、原子、分子レベルの物質や微小粒子の存在構造を制御する技術として各種の方法が知られている。たとえば、原子、分子レベルで

10

面方向に2次元的に構成する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、電気メッキ、LB膜形成法などが知られている。また、微粒子（たん白質、酸化物、金属、ラテックス、ポリマー）を2次元的に展開し、これを組織制御して構成する方法としては、微粒子エマルジョンを平面に塗布する方法（スピンドル法など）や、微粒子を粉末として平面に散布する方法（噴霧法など）、分散媒から気液界面、液々界面に微粒子を析出する方法等が知られている。これらの微粒子による組織構成方法は、各種センサー、磁気記録媒体、電子デバイス、触媒、その他の応用において大変に重要なものである。

【0003】しかしながら、微粒子の存在構造を高精度に、かつ迅速に形成および制御することはそれほど簡単なことではない。そして実際に、そのための方法としてこれまでに試みられているものには重大な欠点がある。たとえば前記の微粒子の組織構成方法では、そのうちの塗布法は膜厚の制御が難しく、完全に平坦な2次元膜を形成することができない。また、散布法は膜厚制御は容易であるが、膜厚に必ずむらができるという欠点が避けられない。さらに、析出法の場合には粒子一層の2次元膜を作ることも可能であるが、やはりむらの問題が避けられない。このように、微粒子を一粒子の層で、規則正しく凝集させて一様に並べる技術はこれまでに確立されていない。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】この発明は以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来の方法の欠点を解消し、一粒子の層を規則正しく凝集させて一様に並べ、かつ、この凝集を迅速に行うことのできる新しい高精度、高効率な微粒子の2次元凝集形成方法を提供することを目的としている。

【0005】すなわち、この発明は、上記の課題を解決するものとして、微粒子の液状分散媒体を基板上に展開して液体薄膜を形成し、液状分散媒体の液厚を減少制御し、液厚を粒子径サイズと同等かそれより小さくし、表面張力を用いて微粒子を2次元で凝集させることを特徴とする微粒子の凝集形成方法を提供する。この発明における微粒子の凝集過程には、核生成過程と成長過程の二つの過程が存在すると考えられる。

【0006】核生成の過程は、種々の要因が考えられるが、主に微粒子間の引力とこの発明の発明者が存在を明らかにした横毛管力：lateral capillary force（横液浸力：lateral immersion force）によるものと考えられる。この横毛管（横液浸）力について説明すると、従来より知られている垂直方向（重力とつり合う）の毛細管力とは区別される力である。基板表面の粒子に液体の表面張力として作用する垂直方向の力は、单一粒子においては浮力と基板からの抗力とつり合い、横方向の力は生じない。しかし、この垂直方向からの力のつり合い

は、粒子が近接すると非対称性を生じ、水平方向への残余の力が生まれる。

【0007】これを横毛管力（横液浮力）と呼ぶのである。すなわち、図1に例示したように、液状分散媒体（I）に分散した微粒子（A）（B）を表面平坦な基板（III）に供給し、液状分散媒体（I）の厚み（d）を微粒子（A）（B）の粒径程度、特にその粒径以下にまで制御すると、微粒子（A）（B）には、大きな吸引力（F）が作用し、微粒子の結晶核を形成する。この吸引力（F）を横毛管（横液浸）力と呼ぶことができる。

【0008】このような吸引力（F）として発生する横毛管（横液浸）力は、微粒子（A）（B）と液状分散媒体（I）との液面接触角（ $\theta_1 \sim \theta_4$ ）、液状分散媒体（I）の十分遠方での厚さ（d）、および微粒子（A）（B）の距離（l）と半径（ $r_1, r_2$ ）、そして液状分散媒体（I）と媒体（II）の界面張力（液状分散媒体（I）が空気の時は表面張力）、液状分散媒体（I）と媒体（II）の密度差に依存することが理論的に予測される。また横毛管力は極めて長距離的な力で、毛管定数（Capillary Constant）で決まる力の到達範囲内では、微粒子間の距離（l）の逆数に比例すると推定される。このような長距離故に相当遠方の微粒子間にも引力が作用する。

【0009】また、微粒子は液状分散媒体にぬれ易い程、引力が強く核形成のための凝集も高速化する。以上のような横毛管力により、表面平坦基板上に微粒子の結晶核が生成される。一方、成長過程における微粒子の凝集は図2に例示したように、蒸発や液圧の変化にともなう微粒子の液状分散媒体（I）内に生じる層流にも依存する。もちろん、この成長過程においても、微粒子間の引力や横毛管力も作用していることは言うまでもない。

【0010】層流について図2に沿って説明すると、液状分散媒体（I）を蒸発させる場合、液状分散媒体（I）が微粒子と同程度以下の厚さになると、前述の核生成過程で生じた微粒子の結晶核（C<sub>0</sub>）付近の蒸発量が増える。すると、減少した分散液体の分だけまわりから液体が流れ込む。つまり、微粒子の結晶核（C<sub>0</sub>）へ毛細管現象で流れ込み、液状分散媒体内に液体の層流が生成される。この層流の速度分布（ $\alpha_1, \alpha_2$ ）は基板

（III）との摩擦のため液状分散媒体の表面付近が最も速く、基板に近づくにしたがい遅くなり、これにより、液状分散媒体中に速度勾配ができる。微粒子（D<sub>1</sub> ~ D<sub>4</sub>）に回転力（ $\beta_1 \sim \beta_4$ ）が生じる。つまり、微粒子は回転力 $\beta_1 \sim \beta_4$ と並進力 $\gamma_1 \sim \gamma_4$ の両方の力を受け、基板上を転がるようにして結晶核（C<sub>0</sub>）に向かって凝集する。この回転力 $\beta_1 \sim \beta_4$ と並進力 $\gamma_1 \sim \gamma_4$ は微粒子が基板（III）と吸着しても、それを剥す力として働き凝集を容易にする。この凝集は、その規模が充分大きくなっても、凝集域周辺で上記の横毛管力と層流が作用する状況が存在する限り、また微粒子が供給される限

り継続されることになる。

【0011】ただ、蒸発に伴う液状分散媒体(I)内の層流には限界的な厚さがあり、それは表面から約1mmである。したがって、微粒子の大きさは1mm以下が望ましい。なお、この発明における微粒子、液状分散媒体

の種類については特に制限はなく、たとえばその代表的なものとして、次の表1のものを例示することができる。

【0012】

【表1】

微粒子	媒体(I)	媒体(II)	基板(III)
高分子球(ラテックス、たん白質など)	水、有機溶媒	空気	ガラス、金属
金属球(金、鉄、合金など)	水、油	空気	グラファイト
無機物質球(シリカ、セラミックなど)	水、有機溶媒	空気	シリコン、マイカ
生物球(バクテリア、細菌、細胞)	水	空気	セラミック
酸化物球(フェライトなど)	有機溶媒	空気	高分子膜
両親媒性コロイド(ミセルなど)	水	油	
微小液滴	水	油	

【0013】また、微粒子の径が一定でない場合、液状分散媒体の速度分布(2)は、表面付近が遠いので、大きい微粒子の方が小さい微粒子より速い。この性質を利用して、たとえば、中心部に大きな径をもつ微粒子、円周部に小さな径をもつ微粒子を形成する凝集体を形成することも可能となる。また、この発明は、無重力状態においても例え横毛管(横液浸)力や流体力は働き、重力作用による凝集が望めない宇宙空間でも有効な凝集の手段となる。

【0014】そして、この発明によって凝集制御した微粒子は特有パターンとして固定することや、凝集した微粒子に、化学的修飾、あるいはレーザー等の光による加工、修飾等を施すことにより、さらに機能性に優れた膜構造に変換することができる。また、凝集微粒子層に多層化を施すこともできる。たとえばセンサー、光学薄膜、触媒膜等をはじめとして、エレクトロニクス、バイオマテリアル、セラミック、金属、ポリマー等の諸分野の新しい機能材料の創製に、さらには、新しい物理・化学処理プロセス、計測方法等への応用も可能となる。

【0015】以下実施例を示し、さらにこの発明について詳しく説明する。

【0016】

【実施例】最大粒径1.75μm、最小粒径1.65μm、平均粒径1.70μmのポリスチレンラテックス粒子についてその凝集形成を行った。図3は、その凝集過程を示したものである。すなわち、ガラスプレート上に上記ポリスチレンラテックス粒子の蒸留水分散液を展開し、蒸留水を蒸発させた。液厚1.20μmの状態において、核結晶の形成が確認され、その後、急速にポリスチレンラテックス粒子の凝集が開始され、最密充填の2次元粒子一重層が形成された。図3(a)(b)は、

ラテックス粒子が水中に浮遊している状態を示し、図3(c)は、ラテックス粒子が水面上に顔を出して迅速な凝集を開始した状態を示している。一様で、一粒子層からなる凝集層が迅速に形成される。

【0017】図4は別の実施例を示しており、基板としての水銀表面に、精密な微粒子凝集を形成した例を示している。そしてこの図4は、ポリスチレンラテックスとして、最大粒径60nm、最小粒径50nm、平均粒径55nmの2次元粒子一重層を示すもので、中心付近が径の大きな微粒子であり、周辺が径の小さな微粒子により構成されかつ全体としてきれいな円状に配列している。

【0018】これらの凝集した粒子群は、基板に固定し、あるいは、他の表面に転写して固定することができる、これによってパターニングはより容易となる。

【0019】

【発明の効果】以上詳しく述べた通り、この発明により、微粒子液状分散媒体の厚みを蒸発により制御することにより、迅速に一粒子の層を規則正しく一様に並べ、微粒子の2次元凝集を可能とし、さらに、微粒子の凝集における粒径制御が可能となる。

【図面の簡単な説明】

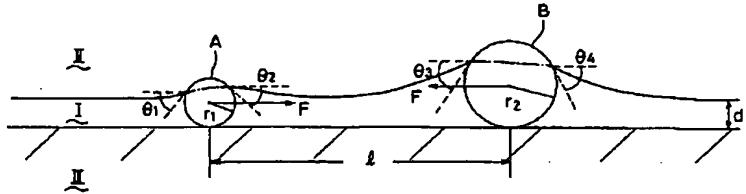
【図1】この発明の方法における横毛管力(横液浸力)作用での結晶核生成過程を説明した概念図である。

【図2】この発明の方法における凝集成長過程での層流生成作用を説明した概念図である。

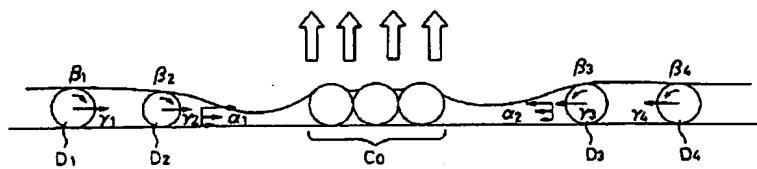
【図3】(a)(b)(c)は、ラテックス粒子の水中での浮遊状態と、凝集過程を示した写真像図である。

【図4】2次元微粒子凝集の結果を示した写真像図である。

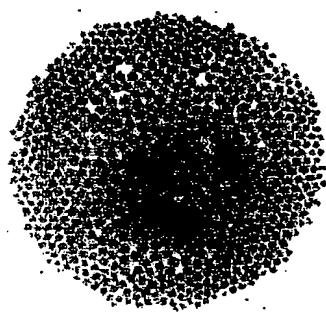
【図1】



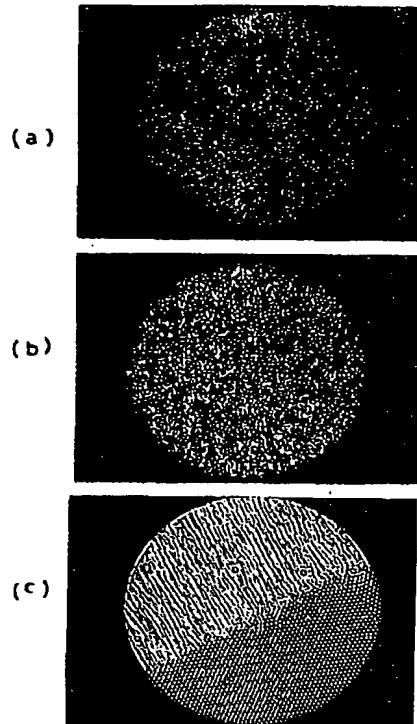
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 イワン ボヤノフ イワノフ  
 ブルガリア国 ソフィアシティー 1126  
 ファカルティー オブ ケミストリー  
 ユニバーシティ オブ ソフィア  
 ラボラトリー オブ サーモダイナミク  
 ス アンド フィジコケミストリー ハ  
 イドロダイナミクス

(58)調査した分野(Int. Cl. 6, DB名)  
 B01J 19/00  
 B05D 1/20